

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-073196

(43)Date of publication of application : 15.03.1994

(51)Int.Cl.

C08J 5/00  
C08J 5/00  
C08J 9/14  
C08L 75/04  
F25D 23/00  
F25D 23/06  
// C08L 75:04

(21)Application number : 04-229704

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 28.08.1992

(72)Inventor : KIKUCHI HIROSHI

NAKA REIJI

TANAKA KOSUKE

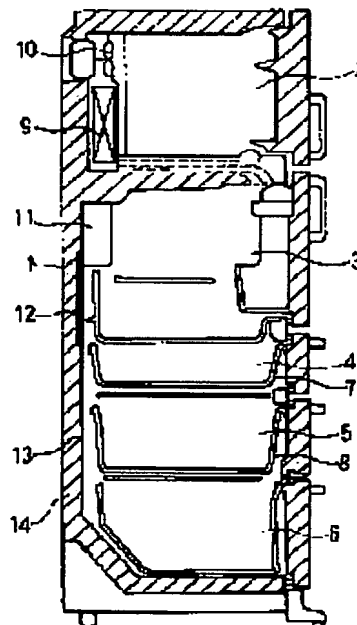
**(54) FUNGICIDAL PLASTIC MOLDING AND REFRIGERATOR MADE BY USING THE SAME MOLDING**

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide the subject refrigerator capable of keeping the inside chambers under a high humidity condition without growth of a fungus or a bacterium and, therefore, of keeping stored foods in a high-freshness state while always keeping the inside chambers clean.

**CONSTITUTION:** An inorganic antimicrobial agent such as silver or a silver compound is mixed in a plastic molding so as to make a microorganism such as a fungus or a bacterium loose its vitality by the antimicrobial effect of the antimicrobial agent existing on the molding surface and to prevent growth of the microorganism itself even if the microorganism adhering to a food is brought through a food distribution passage into the refrigerator. The plastic molding is preferably

composed of polyacrylonitrile resin or a high-concentration acrylonitrile ABS resin, etc. The antimicrobial agent has a long life and there is no requirement for replenishment or exchange. In addition, this plastic molding is chemically stable enough to be free from cracking even when it is brought into contact with a heat insulator such as a polyurethane foam produced by



using a substitute flon as the foaming agent. Therefore, a high reliable refrigerator can be obtained.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 26.03.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3214914

[Date of registration] 27.07.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right] 27.07.2004

**BEST AVAILABLE COPY**

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-73196

(43)公開日 平成6年(1994)3月15日

(51)Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 5/00		7016-4F		
	C E R	7016-4F		
9/14	C F F	9268-4F		
C 0 8 L 75/04	N F Z	8620-4 J		
F 2 5 D 23/00	3 0 2 Z	7380-3 L		

審査請求 未請求 請求項の数10(全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-229704

(22)出願日 平成4年(1992)8月28日

(71)出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72)発明者 菊池 廣志

栃木県下都賀郡大平町大字富田800番地株  
式会社日立製作所栃木工場内

(72)発明者 中 礼司

栃木県下都賀郡大平町大字富田800番地株  
式会社日立製作所栃木工場内

(72)発明者 田中 孝介

栃木県下都賀郡大平町大字富田800番地株  
式会社日立製作所栃木工場内

(74)代理人 弁理士 薄田 利幸

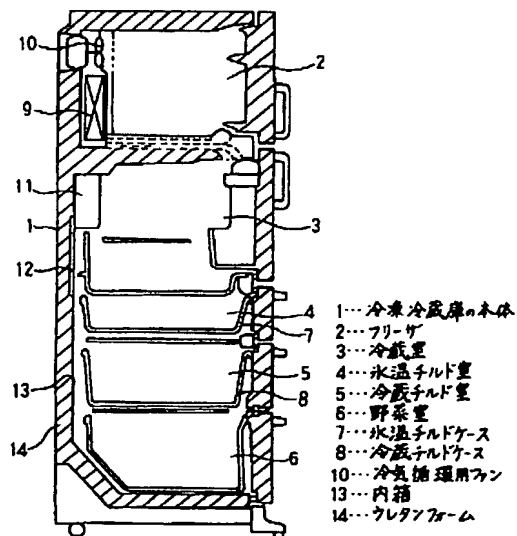
(54)【発明の名称】 カビ防止プラスチック成形体及びそれを用いた冷蔵庫

(57)【要約】

【目的】 冷蔵室内が高湿度に保持されてもカビや細菌が繁殖することなく、常に冷蔵庫内をクリーンにし貯蔵食品を高鮮度に保持することのできる冷凍冷蔵庫を得る。

【構成】 プラスチック成形体中に銀もしくは銀化合物無機抗菌剤を含有せしめることにより、冷蔵庫内に収納食品の流通経路から食品に付着してカビや細菌の微生物が持ち込まれても、成形体の表面に存在する抗菌剤の防菌作用により、それらの生命力を奪い微生物自身の繁殖を防ぐことができる。プラスチック成形体はポリアクリロニトリル樹脂、高濃度アクリロニトリルABS樹脂等で構成することが好ましい。ここで用いる抗菌剤は長寿命で補充や交換の必要がない。また、このプラスチック成形体は発泡剤として代替フロンを用いたポリウレタンフォームの如き断熱材と接触しても化学的に安定であるため成形体が割れることがなく信頼性の高い冷蔵庫を実現することができる。

図1



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】プラスチック成形体中に銀もしくは銀化合物系無機抗菌剤を含有せしめて成るカビ防止プラスチック成形体。

【請求項2】少なくとも冷蔵庫の内箱を、銀もしくは銀化合物無機抗菌剤を含有せしめたプラスチック成形体で構成して成る冷蔵庫。

【請求項3】上記無機抗菌剤を、プラスチック成形体中に重量比で0.5～5%含有せしめて成る請求項2記載の冷蔵庫。

【請求項4】上記無機抗菌剤を、ゼオライトで構成して成る請求項2もしくは3記載の冷蔵庫。

【請求項5】上記プラスチック成形体をポリアクリロニトリル樹脂、高濃度アクリロニトリルABS樹脂、ポリスチレン樹脂、ABS樹脂、ポリプロピレン樹脂の何れかの樹脂で構成して成る請求項2記載の冷蔵庫。

【請求項6】外箱と内箱との間に充填する発泡断熱材を代替フロン発泡剤で発泡して成る請求項2乃至5何れか記載の冷蔵庫。

【請求項7】上記代替フロン発泡剤を1・1-ジクロロ-2,2-トリフルオロエタンもしくは1・1-ジクロロ-1-フルオロエタンとして成る請求項6記載の冷蔵庫。

【請求項8】上記発泡断熱材をポリウレタンフォームで構成して成る請求項6もしくは7記載の冷蔵庫。

【請求項9】冷蔵庫の内箱を製造する方法であって、成形用樹脂ペレットにあらかじめ指定濃度に調整した銀もしくは銀化合物無機抗菌剤入りペレットを加え、ミキシングした後、押出し成形機により所定のシートを作成する工程と、所定形状の内箱の型を用いて前記シートを真空成形機により冷蔵庫の内箱に成形する工程とを有して成る冷蔵庫内箱の製造方法。

【請求項10】上記無機抗菌剤を成形用樹脂ペレットに0.5～5重量%添加して成る請求項9記載の冷蔵庫内箱の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、耐環境汚染をも考慮したフロン対応冷蔵庫に係り、特に冷蔵庫の内箱、棚、ドアライナー、浄水器部材および食品収納容器と云った食品収納部におけるカビや酵母、細菌類の繁殖防止に好適な冷蔵庫およびカビ防止プラスチック成形体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来の冷蔵庫の食品収納部におけるカビ発生防止は、食品収納部を構成するプラスチック成形体中に有機系のカビ発生防止剤（以下、防カビ剤と略称）を含有させ、これをプラスチック成形体中に配合されたタルクや二酸化チタンを通してその表面上にわずかずつ浮き出るようにして、防カビ剤自身のハロー効果により表面に栄養源が若干付いていてもカビの生育を抑制する

ものとなっている。なお、この種の技術に関連するものとしては、例えば特開昭63-83576号公報が挙げられる。

【0003】また、冷蔵庫断熱箱体は、周知のように金属ケースから成る外箱とプラスチック成形体から成る内箱とを組合せて出来る空間部にウレタンフォームを充填して断熱箱体としている。かかる断熱箱体の内箱は、一般にABS樹脂の成形体から成り、発泡剤として、トリクロモノフルオロメタン（R-11）を用いて発泡したウレタンフォームとの接着をよくし箱体の強度を保持している。つまり、発泡剤R-11は、ABS樹脂との相性が良く、内箱の割れを生じないことから専らウレタンフォーム形成時の発泡剤として使用されてきた。なお、この種の冷蔵庫の断熱箱体に関連するものには、例えば特開昭58-153074号公報が挙げられる。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記従来技術は、プラスチック成形体をケースとする冷蔵庫用食品収納容器において、前記プラスチック成形体に防カビ剤として含有させた有機系のP-オキシ安息香酸n-ブチル、もしくはP-オキシ安息香酸プロピルは、同様にしてプラスチック成形体中に配合されたタルクや二酸化チタンを通してプラスチック成形体表面上にわずかずつ浮き出るようにし、また、防カビ剤自身のハロー効果により冷蔵庫内箱、ドアライナーおよび食品収納容器に付着したカビ、酵母、細菌等の微生物の生育を抑制し、食品の鮮度を長期にわたって持続することができる。しかし、これら有機系の防カビ剤はプラスチック成形体表面上にわずかずつ浮き出す作用を利用したものであるため経時的に効果が薄れてしまい、永久的な効果が期待出来ない。

【0005】また、ウレタンフォームの発泡剤として常用されて来たR-11は、難分解性CFC（Chloro Fluoro Carbonの略）のひとつであり、通称フロンとも呼ばれているが、この種の難分解性CFCが大気中に放出されると成層圏におけるオゾン層破壊や温室効果による地表温度上昇が生じるとされ、近年、世界的な環境汚染問題となり、これらの難分解性CFCの生産および消費を規制する動きが高まっている。このため、代替品の選択が進められており、発泡剤としては、易分解性CFCである1・1-ジクロロ-2,2-トリフルオロエタンCH<sub>1</sub>CF<sub>2</sub>（R-123）並びに1・1-ジクロロ-1-フルオロエタン（R-142b）が最も有望な代替品候補としてあげられている。しかし、発泡剤をR-123に代替すると、内箱を構成するABS樹脂がこれに侵食されて割れが発生するという問題点が生じ、ウレタンフォームの発泡剤としてR-123およびR-141bが使用出来ないという問題があった。

【0006】したがって本発明の目的は、かかる従来の問題点を解消することにより、経時的な劣化が少なく、

しかもウレタンフォームの代替発泡剤としての易分解性CFCと相性の良い防カビ剤を含有するプラスチック成形体と、それを内箱等の食品収容部材として構成した改良された冷蔵庫とを提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、冷凍冷蔵庫の内箱、ドアライナー、棚、浄水器部および食品収納容器等のプラスチック成形体に、銀もしくは銀化合物無機抗菌剤を添加、含有させることによって、カビ、酵母、細菌等の微生物の生育を抑制し、食品の鮮度保持およびクリーンな雰囲気状態をつくる。銀の抗菌作用は、永久的に効果を持続させる。その根拠は銀系無機化合物（ゼオライト）自体を空气中で保存した場合、ゼオライト中の銀イオンの分解、気散、蒸発等は全くなく、半永久的に持続することにある。抗菌剤としての銀系無機化合物は、わずかの含有量でもそれなりに効果があるが、好ましくはプラスチック成形体中に最終的に0.5～5重量%含有することである。

【0008】銀系無機化合物（ゼオライト）を溶液中に保持した場合、例えば超純水の如く他のイオンが全く存在しない場合、つまりゼオライト中の銀イオンと交換する相手側のイオンが存在しないこととなり、銀イオンの溶出は全くない。この意味において抗菌力は半永久的に持続する。但し、このようなイオンが存在しない理想系は存在するはずはなく、現実の系では微量でも他のイオンが存在するため銀ゼオライト固相中の平衡関係がくずれ固相-液相間の銀イオン交換反応が起こり得る。例えば水道水中ではCa<sup>2+</sup>イオン、Mg<sup>2+</sup>イオン、Fe<sup>3+</sup>イオン等の微量の金属イオンが存在する。したがって水中には銀ゼオライト中の銀イオンが数～数十ppb程度溶出する。但し、この程度の微量の銀イオン溶出量は銀ゼオライト中に含まれる銀イオン量に比べてその比率が10<sup>-3</sup>～10<sup>-2</sup>であり、半永久的抗菌力は持続する。

【0009】上記プラスチック成形体としては、例えばポリアクリロニトリル樹脂、高濃度アクリロニトリルABS樹脂、ポリスチレン樹脂、ABS樹脂、ポリプロピレン樹脂等のプラスチックが使用されるが、とりわけポリアクリロニトリル樹脂、もしくは高濃度アクリロニトリルABS樹脂が好ましい。

【0010】また、抗菌剤としての銀系無機化合物は、代替フロンである1-1-ジクロロ-2,2-2-トリフルオロエタン（R-123）並びに1-1-ジクロロ-1-フルオロエタン（R-142b）を発泡剤としたポリウレタンフォームとの相性が良い。したがって、銀系無機化合物を含有したプラスチック成形体を内箱とし、それと外箱の間に代替フロンを発泡剤とした発泡断熱材を充填した断熱箱体としても、前記内箱の少なくとも前記発泡断熱材と接する面の割れの問題がなくなる。成形樹脂としてはポリアクリロニトリル樹脂、もしくは

高濃度アクリロニトリルABS樹脂が特に優れている。

【0011】

【作用】銀もしくは銀化合物の抗菌作用については、古くから知られていることであるが、例えばゼオライトのような珪素、アルミニウム、ナトリウム等の酸化物を主成分とする多孔性物質のナトリウムの一部を銀で置換した場合は、抗菌性がさらに一層高まる。こうした事実から銀もしくは銀化合物を、例えばポリアクリロニトリル樹脂、高濃度アクリロニトリルABS樹脂等のプラスチックに添加して、冷蔵庫内箱、ドアライナーおよび食品収納容器等に成形し冷蔵庫として使用しても、付着したカビ、酵母細菌等の微生物の生育を抑制し、冷蔵庫内部表面および雰囲気をクリーンな状態に維持することができる。

【0012】また、銀イオンと微生物との間に電気化学的作用が起こるという説、あるいは銀イオンが微生物の細胞内の蛋白質と結合して生育阻害を起こすという説があるが、何れにしても微生物の育成を抑制し得ることは確かである。さらに、前述したように銀もしくは銀化合物無機抗菌剤を添加した例えばポリアクリロニトリル樹脂、高濃度アクリロニトリルABS樹脂等の成形体は、断熱剤としてのポリウレタンフォームに配合されている発泡剤R-123およびR-141bに対し安定で、耐溶剤性に優れているため、R-123およびR-141bのケミカルアタック（化学浸食作用）を防止するように作用し、内箱の割れが発生することがない。

【0013】

【実施例】以下、本発明の一実施例を図面により説明する。図1は冷凍冷蔵庫の横断面図で、1は冷凍冷蔵庫の本体であり内部にフリーザ室2、冷蔵室3、氷温チルド室4、冷蔵チルド室5、野菜室6を備えている。13は真空一体成形の内箱であり、14は断熱材のポリウレタンフォームである。7は氷温チルド室の収納食品を入れる氷温チルドケース、8は冷蔵チルド室の収納食品を入れる冷蔵チルドケースである。9は冷却器、10は冷気を循環させるファンである。11は冷気を分配させる温度調節用ダンパー部である。

【0014】フリーザ室2は-18℃に、冷蔵室3は4℃に、最下部の野菜室6は6℃に保持させる。特に生鮮食品で凍結させると歯ざわりが悪く、賞味を損ねるが低温保存を必要とするマグロやカツオの刺身、牛肉などを入れる氷温チルド室4は-1℃、凍結し易く賞味を損ねる豆腐、刻んだ生野菜、生めん等を入れる冷蔵チルド室5は+1℃に保持させる。氷温チルド室4および冷蔵チルド室5へは冷蔵庫背面に設けた冷気通風路12を介して冷気を配分しそれぞれの温度に保持させる。

【0015】冷蔵庫用内箱、棚、ドアライナー、浄水器部材および食品収納容器等のプラスチック成形体は、ポリアクリロニトリル樹脂、もしくは高濃度アクリロニトリルABS樹脂、ポリスチレン樹脂、ABS樹脂、ポリ

プロピレン樹脂等で構成する。上記各構成材料の表面が清浄な状態であればカビや細菌の繁殖は認められない。しかし、表面に食品類が付着すると、付着物が栄養源となり、食品の流通経路から持ち込む低温に強いカビや細菌が繁殖する。上記プラスチック成形体中に含有せしめた銀もしくは銀化合物無機抗菌剤は、前記プラスチック表面上に栄養源となる物があっても、その栄養源にあるカビや細菌の生体を銀イオンが傷つけ細胞原形質、酵素蛋白質と反応し、その活性を阻害し生命力を奪うものである。

【0016】すなわち、抗菌剤を練り込んだポリアクリロニトリル樹脂、もしくは高濃度アクリロニトリルABS樹脂等のプラスチック成形体が具備すべき条件として、(1)表面付着物が抗菌剤と接触して防カビ効果が及ぶこと。(2)永久的に抗菌性が持続すること。(3)広範囲のカビ、菌種に対し防カビ、防菌性があること。(4)ケミカルアタックを防止し内箱の割れが発生しないこと。(5)人体に対して安全性の高いこと。(6)プラスチックの強度に悪影響を及ぼさないこと。(7)使用しやすく安価であること。等の諸条件が満たされていることが必要である。本発明者等は各種の抗菌剤について種々実験検討した結果、上記条件を満たさせる抗菌剤として銀もしくは銀化合物無機抗菌剤が特に有効であることを見出した。

【0017】この抗菌剤である銀もしくは銀化合物無機抗菌剤を練り込んだ部材についての実施例を詳細に説明する。まず、冷蔵庫の内箱13としては、高濃度アクリロニトリルABSのナチュラル材ベレットと着色材ベレットにあらかじめ指定濃度に調整した銀もしくは銀化合物無機抗菌剤入りベレットを加え、ミキシングした後、押出し成形機により所定のシートを作成する。なお、抗菌剤の最終濃度は好ましい含有量0.5～5重量%に調整する。さらに内箱の型を使い真空成形機により冷蔵庫の内箱13が出来上がる。

【0018】原料として着色材ベレットに銀もしくは銀化合物無機抗菌剤を混入させることも可能であり、高濃度アクリロニトリルABSのナチュラル材ベレットとの2種類のミキシングであるため現量産工程と同じとなり余分な工程を省くことができる。なお、現状ABS材も同様の工程で作成することが可能である。このように成形した内箱を冷蔵庫に組み込み製品となる。

【0019】抗菌性能としては図2、図3に示すように現量産品と抗菌剤(1.0%および1.5%)入りとの比較をすると、2週間後細菌、真菌(カビ)ともに約1/3に低減することができる。なお、抗菌剤の寿命を推定計算すると下記のとおりとなり、永久的に効果が持続するものと考えられる。

【0020】〈前提条件〉

①樹脂中の抗菌剤を1%とする。

②抗菌剤中の銀もしくは銀化合物濃度を2.5重量%と

する。

③成形品の重量を3kgとする。

④1日で成形品に結露する水量を430gとする。

※20℃での飽和水蒸気(17.5mmHg)が全て結露するものとし、成形物容積500リットルで全空気が1日、50回入れ替わることとする。

気体状態方程式： $PV=nRT$ より500リットル中の水分量は8.6g。

$8.6g \times 50回 = 430g/日$

⑤銀の溶出最大量を2ppbとする。

【0021】〈計算結果〉

①樹脂中の銀量

$3000g \times 0.01 \times 0.025 = 0.75g = 750mg$

②水430g中の銀溶出量

$0.002mg/リットル \times 0.430 = 0.00086mg$

③耐用年数

$750mg / 0.00086mg = 872093日 = 2389年$

また、高濃度アクリロニトリルABS材を用いる場合は、ポリウレタンフォームに配合されている発泡剤R-123およびR-141bに対する耐溶剤性に優れているため、R-123およびR-141bのケミカルアタックを防止するように作用し、内箱の割れが発生することがない。

【0022】上記内容の他の実施例として、ドアライナー、棚、浄水器部材および食品収納容器等のプラスチック成形体に展開できることは云うまでもない。また、銀もしくは銀化合物無機抗菌剤を練り込んだプラスチック材料を各種の色に仕上げることににより、従来冷蔵庫のイメージを変え意匠の上からも新鮮味を加えて商品効果を上げることができる。さらにまた、冷蔵庫に限らず、その他のカビの発生を嫌うプラスチック成形体一般に適用できることは云うまでもない。

【0023】

【発明の効果】本発明により所期の目的を達成することができた。すなわち、収納食品の流通経路から食品に付着して持ち込まれるカビや細菌の微生物を銀もしくは銀化合物無機抗菌剤の防カビ、防菌作用により生命力を奪い微生物自身の繁殖を防ぐことができ、冷蔵庫内をクリーンにし、貯蔵食品の高鮮度保持効果も大となる。さらに抗菌剤を練り込んだ例えばポリアクリロニトリル樹脂、高濃度アクリロニトリルABS樹脂等を用いて成形した内箱は、発泡剤として代替フロンであるR123およびR141bを用いて製造したポリウレタンフォームの如き発泡断熱材に接触しても割れや強度低下を来すことなく信頼性の高い冷蔵庫を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例となるプラスチック成形体に

(5)

特開平6-73196

7

8

抗菌剤を練り込んだ冷蔵庫の横断面図。

【図2】同じく冷蔵庫の内箱を試料とした抗菌剤の有無による抗細菌性能特性曲線図。

【図3】同じく冷蔵庫の内箱を試料とした抗菌剤の有無による抗カビ性能特性曲線図。

【符号の説明】

1…冷凍冷蔵庫の本体、

2…冷凍室、3\*

\*…冷蔵室、

4…氷温チルド

室、5…冷蔵チルド室、

6…野菜

室、7…氷温チルドケース、

8…冷蔵チ

ルドケース、9…冷却器、

10

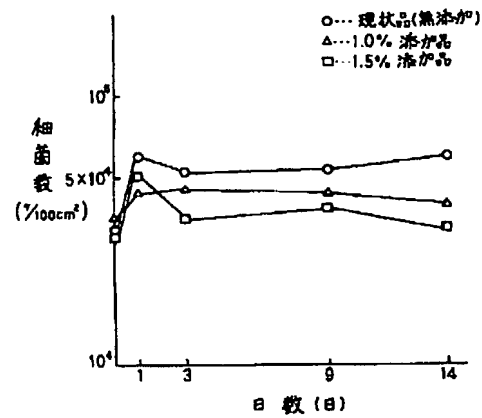
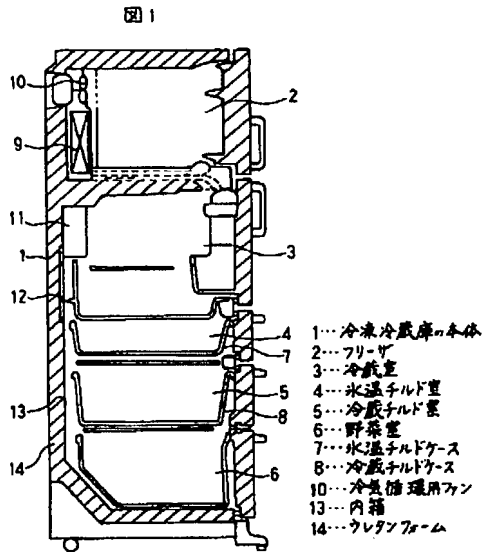
…冷気循環用ファン、11…温度調節用ダンパー、

12…冷気通風路、13…内箱、

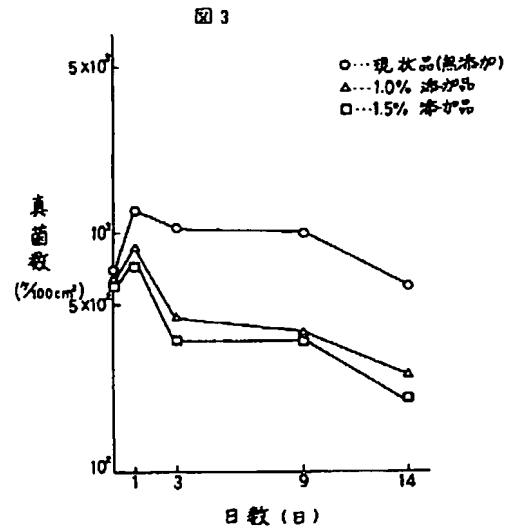
14…断熱用ウレタンフォーム。

【図1】

【図2】



【図3】



(6)

特開平6-73196

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F 2 5 D 23/06

/ C 0 8 L 75:04

識別記号

片内整理番号

F I

技術表示箇所

T 7380-3L

BEST AVAILABLE COPY